

51

Int. Cl. 2:

C 23 C 3/02

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 05 D 5/10

H 05 K 3/18

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 21 303 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 21 303

21

Aktenzeichen:

P 28 21 303.8

22

Anmeldetag:

16. 5. 78

43

Offenlegungstag:

23. 11. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

14. 5. 77 Japan SHO 52-55789

14. 5. 77 Japan SHO 52-55790

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Verbesserung der Haftung der Oberfläche eines isolierenden Substrats

71

Anmelder:

Hitachi Chemical Co., Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Schiff, K.L.; Fünér, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, D., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Iwasaki, Yorio; Okamura, Toshiro; Shimodate, Ibaragi; Nakaso, Akishi, Oyama, Tochigi; Uozu, Nobuo, Shimodate; Takahashi, Hiroshi, Kasama; Ibaragi (Japan)

DE 28 21 303 A 1

BEST AVAILABLE COPY

2821303

PATENTANWÄLTE

SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90

POSTADRESSE: POSTFACH 95 0160, D-8000 MÜNCHEN 95

KARL LUDWIG SCHIFF
DIPLOM. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÜNER
DIPLOM. ING. PETER STREHL
DIPLOM. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF
DIPLOM. ING. DIETER EBBINGHAUS
DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 482064
TELEX 5-23565 AURO D
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN
16. Mai 1978

HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

DA-13 134

Verfahren zur Verbesserung der Haftung
der Oberfläche eines isolierenden Substrats

PATENTANSPRÜCHE

=====

- 1.) Verfahren zur Verbesserung der Haftung der Oberfläche eines isolierenden Substrats gegenüber stromlos aufgetragenen Metallüberzügen unter Anwendung einer Klebmittelschicht, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 1) auf die Oberfläche des isolierenden Substrats eine Schicht eines Klebmittels aufträgt, das (A) einen Kautschuk, der ein Acrylnitril-Butadien-Copolymeres, Polychloropren, Polybutadien oder ein Gemisch solcher

809847/0945

Kautschuke darstellt, und (B) ein thermisch härgbares Harz, welches ein Epoxyharz des Bisphenol-A-Typs, ein Epoxyharz des Novolak-Typs, ein alicyclisches Glycidyl-ätherharz, ein Phenolharz des Resol-Typs, ein Phenolharz des Novolak-Typs, ein Alkylphenolharz oder ein Gemisch solcher Harze sein kann, in der Weise enthält, daß die Komponente (B) in Form von im wesentlichen kugelförmigen Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 µm in einer aus der Komponente (A) bestehenden kontinuierlichen Phase dispergiert ist und in dem durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \text{ Vol.-%}$$

definierten Mengenanteil vorliegt,

2) das Klebmittel einer thermischen Härtung unterwirft, und

3) die Oberfläche der Schicht aus dem thermisch gehärteten Klebmittel einer Ätzbehandlung mit Hilfe eines Oxydationsmittels unterwirft, so daß die thermisch gehärteten Teilchen der Komponente (B) in der Oberfläche der Klebmittelschicht erscheinen, und daß die mit dem Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche dadurch für die stromlose Metallisierung sensibilisiert wird, daß entweder Katalysatorkerne

dem in Stufe 1) angewendeten Klebmittel einverleibt werden oder Katalysatorkerne nach Durchführung der Stufe 3) auf die mit dem Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche aufgetragen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Schicht des Klebmittels in einer Dicke von 30 bis 60 μm ausbildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man die thermische Härtingsbehandlung durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 130 bis 180°C während 0,5 bis 2 Stunden durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3 , dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man das Ätzen der Komponente (A) in einem solchen Ausmaß durchführt, daß die Komponente (A) in der Klebmittelschicht bis zu einer Tiefe von etwa 20 bis 40 % der Dicke der Klebmittelschicht herausgeätzt ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man zum Auftragen der Schicht des Klebmittels auf die Substratoberfläche ein flüssiges System, welches (A) die Kautschukkomponente,

(B) das thermisch härtbare Harz und ein Lösungsmittel enthält, wobei die Komponente (B) in einem durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \text{ Vol.-%}$$

definierten Anteil vorliegt und einen IP-Wert hat, der um 1 bis 4 höher als der der Komponente (A) ist, aufbringt und anschließend das Lösungsmittel verdampft.

6. Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Leiterplatte, bei dem auf die gesamte Oberfläche eines isolierenden Substrats, welches mit einer Schicht eines Klebmittels überzogen ist, deren gesamte Oberfläche sensibilisiert ist, durch stromlose Metallisierung eine ursprüngliche dünne Leitermetallabscheidung aufgetragen wird, auf die stromlos metallisierte Oberfläche des Substrats eine Resistmaske zur Ausbildung eines Negativbilds des gewünschten Schaltungsmusters aufgebracht wird, die nicht-maskierten Bereiche der ursprünglichen dünnen Leitermetallabscheidung durch Elektrometallisierung mit einem zusätzlichen Leitermetall überzogen werden, um die Leiterbereiche der Schaltung bis zu einer gewünschten Gesamtdicke aufzubauen, die Resistmaske von den nicht den Leiter bildenden Teilen der Oberfläche entfernt werden und die gesamte ursprüngliche dünne stromlos aufgetragene Metallabscheidung von den demaskierten Teilen

weggeätzt wird, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
daß man als isolierendes Substrat ein gemäß einem der
Ansprüche 1 - 5 hergestelltes Substrat verwendet.

7. Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Leiterplatte,
bei dem auf einem isolierenden Substrat, das mit einer
Klebmittelschicht versehen ist, deren gesamte Oberfläche
sensibilisiert ist, eine Resistmaske unter Ausbildung
eines Negativbilds des gewünschten Schaltungsmusters an-
geordnet wird und die nichtmaskierten Bereiche der
Substratoberfläche stromlos mit einem Leitermetall metalli-
siert werden, um die Leiterbereiche der Schaltung in der
gewünschten Dicke aufzubauen, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man als isolierendes Substrat ein
gemäß einem der Ansprüche 1 - 5 hergestelltes Substrat
verwendet.

8. Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Leiterplatte,
bei dem eine auf ein isolierendes Substrat aufgetragene
Klebmittelschicht in der Weise sensibilisiert wird, daß
Katalysatorkerne nur in den vorbestimmten Bereichen des
Schaltungsmusters auf die Schicht aufgetragen werden
und nach dem Auftragen des Katalysators die sensibili-
sierten Bereiche des Schaltungsmusters durch stromlose
Metallisierung mit einem Leitermetall überzogen werden,
um die Leiterbereiche der Schaltung bis zu der gewünschten

Dicke aufzubauen, dadurch gekennzeichnet, daß man als isolierendes Substrat ein nach einem der Ansprüche 1 - 5 hergestelltes Substrat verwendet und die Katalysatorkerne nach Durchführung der Stufe 3) in den vorbestimmten Bereichen des Schaltungsmusters auf die mit Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche aufträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Sensibilisierung der Oberfläche der Klebmittelschicht in den vorbestimmten Bereichen erfolgt, indem die mit Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche des Substrats mit einer Lösung einer strahlungsempfindlichen Masse behandelt wird, welche ein reduzierbares Salz eines zur Katalyse der stromlosen Abscheidung eines Leitermetalls geeigneten Metalls, ein strahlungsempfindliches Reduktionsmittel für dieses Salz und ein sekundäres Reduktionsmittel in einem säurehaltigen flüssigen Medium enthält, behandelt wird und somit auf der mit Oxydationsmittel behandelten Schicht des Substrats eine Schicht der strahlungsempfindlichen Masse abgeschieden wird, danach ein Film auf der so behandelten Schichtoberfläche des Substrats angeordnet wird, der ein Negativbild des Schaltungsmusters trägt, die Schicht der strahlungsempfindlichen Masse durch diesen Film der Strahlungsenergie

- 7 -

ausgesetzt wird, wobei das Metallsalz zu den metallischen Katalysatorkernen reduziert wird, und der Film von der Schicht entfernt wird, dadurch g e k e n n z e i c h - n e t , daß man ein nach einem der Ansprüche 1-5 erhaltenes isolierendes Substrat verwendet.

DA-13 134

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dessen Hilfe die Oberfläche eines isolierenden Substrats haftend gegenüber einer Metallabscheidung gemacht wird, die stromlos auf dieses Substrat aufgetragen wird. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen der Oberfläche eines isolierenden Substrats und einer stromlos darauf aufgetragenen Metallabscheidung, bei dem auf der Substratoberfläche eine Schicht eines klebenden Materials mit spezifischer Zusammensetzung und spezifischer Struktur ausgebildet wird. Die Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte beziehungsweise Leiterplatte mit Hilfe des additiven Verfahrens, wobei eine Leiterplatte mit ausgezeichneten Eigenschaften durch Ausbildung einer Schicht des vorstehend genannten spezifischen klebenden Materials auf der Substratoberfläche erhalten wird.

Leiterplatten wurden in vorteilhafter Weise in großem Umfang angewendet, um die Herstellungskosten von zahlreichen elektronischen Vorrichtungen und Apparaten zu vermindern und um die Wirkungsweise und Verlässlichkeit solcher Apparate und Vorrichtungen zu verbessern. Die dafür angewendeten Herstellungsmethoden und Materialien wurden daher ständig verbessert.

Die gebräuchliche Methode, die auf diesem Fachgebiet am

809847/0945

häufigsten zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten angewendet wurde, ist das sogenannte "Ätzfolien-Verfahren". Dieses gebräuchliche "Ätzfolien-Verfahren" besteht darin, daß die Kupferfolie eines aufplattierten Kupfersubstrats unter Ausbildung des gewünschten Schaltungsmusters geätzt wird und daß Kupfer elektrolytisch auf die Innenwände der durchgehenden Löcher aufgetragen wird, wobei eine Lösung zur elektrolytischen Abscheidung des Kupferpyrophosphattyps verwendet wird, die zur Ausbildung einer Kupferabscheidung mit ausgezeichneter gleichmäßiger Haftung befähigt ist. Dieses Ätzfolien-Verfahren zeigt jedoch den inhärenten Nachteil, daß das Kupferfolien-Laminat notwendigerweise von den Bereichen mit Ausnahme der Leiterbereiche weggeätzt wird. Um diesen Nachteil, der bei dem Ätzfolien-Verfahren unvermeidbar ist, zu beseitigen und um die Verbindung zwischen Stromkreisen beziehungsweise Schaltungen auf beiden Seiten des Substrats mit Hilfe von durchgehenden Löchern zu erleichtern wurde das "additive Verfahren" entwickelt, für das die Ausbildung von Leiterschaltbereichen unter Anwendung der stromlosen Metallisierung kennzeichnend ist.

Das vorstehend erwähnte additive Verfahren läßt sich in folgende Verfahren (I) und (II) unterteilen.

Das Verfahren (I) besteht aus folgenden Stufen:

- (1) Ausbildung von durchgehenden Löchern in einem isolierenden Substrat;
- (2) Auftragen von Katalysatorkernen auf die gesamte Oberfläche des Substrats (diese Stufe kann weggelassen werden, wenn ein Substrateingesetzt wird, dem bereits Katalysatorkerne einverleibt sind);
- (3) stromloses Aufmetallisieren einer ursprünglichen dünnen Leitermetallabscheidung (etwa 1 bis 10 μm) auf die gesamte Oberfläche des Substrats;

- (4) Auftragen einer Resistmaske auf die stromlos metallisierte Oberfläche des Substrats unter Bildung eines negativen Bilds des gewünschten Schaltungsmusters;
- (5) Elektrometallisieren der nichtmaskierten Bereiche der anfänglichen Leitermetallabscheidung mit einem zusätzlichen Leitermetall zum Aufbauen der Leiterbereiche der Schaltung bis zu der gewünschten Gesamtdicke (etwa 30 bis 50 μm);
- (6) Abziehen der Resistmaske von dem nicht die Schaltung bildenden Bereichen der Oberfläche; und
- (7) Wegätzen der gesamten ursprünglichen dünnen stromlos aufgetragenen Metallabscheidung von den demaskierten Bereichen.

Die Verfahrensweise (II) besteht aus folgenden Stufen:

- (1) Ausbildung durchgehender Löcher in einem isolierenden Substrat;
- (2) a) Auftragen von Katalysatorkernen auf die gesamte Oberfläche des Substrats (diese Stufe kann weggelassen werden, wenn ein Substrat verwendet ist, dem bereits Katalysatorkerne einverleibt sind) und Auftragen einer Resistmaske auf die sensibilisierte Oberfläche des Substrats unter Ausbildung eines Negativbildes des gewünschten Schaltungsmusters; oder
b) Auftragen von Katalysatorkernen auf die Substratoberfläche in den vorbestimmten Bereichen des Schaltungsmusters, so daß die sensibilisierte Oberfläche auf die vorher ausgewählten Bereiche des Schaltungsmusters beschränkt ist, und
- (3) stromloses Metallisieren der sensibilisierten Bereiche des Schaltungsmusters der Substratoberfläche mit einem Leitermetall, so daß die Leiterbereiche der Schaltung bis zu der gewünschten Dicke (etwa 30 bis 50 μm) aufgebaut werden.

Das vorstehend erläuterte additive Verfahren wird beispiels-

weise in der US-Patentschrift 3 698 940 beschrieben und im einzelnen entsprechen die Verfahrensweise (I) und die Verfahrensweise (II) der Fig. 1 beziehungsweise der Fig. 2 der US-Patentschrift 3 698 940.

Bei dem additiven Verfahren treten jedoch Schwierigkeiten beim bleibenden Erzeugen einer ausreichenden Haftung zwischen dem Substrat und dem stromlos darauf abgeschiedenen Leitermetall auf, die zu einer schlechten mechanischen Festigkeit der gedruckten Schaltungsplatte führen. Um dieses Problem zu lösen, ist es die übliche Praxis, Klebmittel als Zwischenlage zum Verbinden eines Leitermetalls mit einem Substrat zu verwenden und es sind bereits verschiedene Arten dieser Klebmittel vorgeschlagen worden. Alle üblicherweise verwendeten Klebmittel sind jedoch noch unzureichend im Hinblick auf die Haftung zwischen dem Substrat und dem Leitermetall, so daß es schwierig ist, gedruckte Schaltungen beziehungsweise Leiterplatten herzustellen, die hohe mechanische Festigkeit sowie hohe Präzision und hohe Genauigkeit des Schaltungsmusters haben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen einem isolierenden Substrat und einer stromlos auf dieses aufgetragenen Metallabscheidung zu schaffen.

Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte beziehungsweise Leiterplatte zur Verfügung zu stellen, welche ausgezeichnete mechanische Festigkeit und Beständigkeit, speziell im Hinblick auf die Haftung zwischen dem Substrat und dem auf diesen aufgetragenen Leitermetall besitzt.

Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Leiterplatte zu schaffen, die hohe Präzision und hohe Genauigkeit des Leitungsmusters besitzt.

Die vorstehenden und andere Aufgaben, Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung sind aus der nachstehenden ausführlicheren Beschreibung sowie den Zeichnungen ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Erzeugen einer Haftung der Oberfläche eines isolierenden Substrats gegenüber einer stromlos auf diese Oberfläche aufgetragenen Metallabscheidung, das durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- (1) Ausbildung einer Schicht eines Klebmittels, welches (A) einen Kautschuk, der ein Acrylnitril-Butadien-Copolymeres, ein Polychloropren, ein Polybutadien oder ein Gemisch solcher Kautschuke sein kann, und (B) ein wärmehärtbares Harz, welches ein Epoxyharz des Bisphenol-A-Typs, ein Epoxyharz des Novolak-Typs, ein alicyclisches Glycidylätherharz, ein Phenolharz des Resol-Typs, ein Phenolharz des Novolak-Typs, ein Alkylphenolharz oder ein Gemisch solcher Harze sein kann, enthält, wobei die Komponente (B) in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 μm in der aus der Komponente (A) gebildeten kontinuierlichen Phase dispergiert ist und in einem Mengenverhältnis vorliegt, welches durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \% \text{ (Volumprozent)}$$

definiert ist,

auf der Oberfläche eines isolierenden Substrats;

- (2) Wärmehärtungsbehandlung des Klebmittels, und
- (3) Behandeln der Schichtoberfläche der Schicht aus dem wärmehärteten Klebmittel mit einem Oxydationsmittel, um die Schichtoberfläche zu ätzen, wobei die thermisch gehärteten Teilchen der Komponente (B) in der Oberfläche der Klebmittel-

schicht erscheinen;
und daß die mit dem Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche für die stromlose Metallisierung sensibilisiert wird, indem entweder Katalysatorkerne dem in Stufe (1) verwendeten Klebmittel einverleibt werden oder Katalysatorkerne nach Durchführung der Stufe (3) auf die mit dem Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche aufgetragen werden.

Die Erfindung läßt sich durch die beigelegten Zeichnungen verdeutlichen, in denen Fig. 1 eine graphische Darstellung ist, die eine vergrößerte Schnittansicht einer üblichen Klebmittelschicht zeigt und worin

Fig. 2 die Draufsicht auf eine Mikrophotographie (Vergrößerung 1.300-fach) der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgebildeten Klebmittelschicht darstellt, die im wesentlichen kugelförmige Teilchen der Komponente B zeigt, die in der Oberfläche der Klebmittelschicht erscheinen.

Die in Fig. 1 schematisch als vergrößerte Schnittansicht dargestellte konventionelle Klebmittelschicht wird angewendet, um mit Hilfe eines stromlosen Metallisierverfahrens ein Leitermetall auf dieser Schicht abzuscheiden. In Fig. 1 bezeichnet die Ziffer 1 die Klebmittelschicht, deren Oberfläche durch Ätzen aufgeraut ist und Ziffer 2 bezeichnet ein Substrat, auf dem die Klebmittelschicht ausgebildet ist. Als Klebmittel, das zur Ausbildung einer solchen üblichen Klebmittelschicht verwendet wird, ist beispielsweise eine Harzmasse bekannt, welche ein Phenolharz (beispielsweise etwa 40 Vol.-%) und ein Acrylnitril-Butadien-Copolymeres (beispielsweise etwa 60 Vol.-%) enthält, wobei dieses Phenolharz in Form von Teilchen mit einem kleinen Durchmesser von etwa 0,1 µm oder weniger gleichförmig in dem Acrylnitril-Butadien-Copolymeren dispergiert ist. Wenn dieses übliche Klebmittel nach der thermischen Härtung der Ätzbehandlung unterworfen wird, so wird die Phenolharzkomponente gemeinsam mit dem

Acrylnitril-Butadien-Copolymeren weggeätzt, um die aufgerauhte Oberfläche auszubilden, die im Querschnitt eine Wellenstruktur zeigt. Diese aufgerauhte Oberfläche, die durch die Wellenstruktur definiert ist, ist jedoch noch unzureichend zum Erzielen zufriedenstellend guter Haftung zwischen der Klebmittelschicht und der darauf durch stromloses Metallisieren aufgetragenen Leitermetallabscheidung. Die Oberfläche der üblichen Klebmittelschicht, sogar die aufgerauhte Oberfläche, hat weitere Nachteile, die später erläutert werden sollen.

Wie erwähnt, zeigt Fig. 2 die Draufsicht auf eine Mikrophotographie in 1.300-facher Vergrößerung der Klebmittelschicht, die erfindungsgemäß hergestellt wurde. Diese Mikrophotographie wurde mit Hilfe einer Scanning-Elektronen-mikrophotographischen Vorrichtung erhalten. Wie aus Fig. 2 klar hervorgeht, erscheint die thermisch gehärtete Komponente B eines spezifischen thermisch härtbaren Harzes in Form von im wesentlichen kugelförmigen Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 μm in der Oberfläche der Klebmittelschicht, in der Hohlräume hinterblieben sind, die durch das Wegätzen der thermisch gehärteten Komponente A aus einem Kautschuk gebildet worden sind. Durch diese spezifische Struktur der aufgerauhten Oberfläche der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Klebmittelschicht wird der anhaftende Oberflächenbereich merklich erhöht, so daß die Haftung zwischen der Klebmittelschicht und der auf diese stromlos aufgetragenen Leitermetallabscheidung verbessert ist.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen ersichtlich ist, besteht das für die Zwecke der Erfindung anwendbare Klebmittel im wesentlichen aus einer Komponente A, welche in dem Klebmittel eine kontinuierliche Phase bildet und befähigt ist, durch Ätzen herausgelöst zu werden, und aus einer Komponente B,

die in der kontinuierlichen Phase aus der Komponente A in Form von Teilchen dispergiert ist, die einen Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 μm haben.

Damit der spezifische Zustand des Klebmittels erzielt werden kann, in welchem die Komponente B in Form von Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 μm in der aus der Komponente A bestehenden kontinuierlichen Phase dispergiert ist, ist es unerlässlich, daß die Komponente B in dem durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \text{ Vol.-%}$$

definierten Mengenverhältnis vorliegt und daß die Komponente B einen um 1-4 höheren Wert des Lösungsmittelsparameters (LP-Wert; SP-value) hat als die Komponente A.

Wenn der Anteil der Komponente B weniger als 20 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B beträgt, so wird die Komponente B in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von weniger als 0,5 μm in der Komponente A dispergiert, so daß die Ätzstufe nicht zur Erzielung einer gewünschten aufgerauhten Oberfläche mit ausreichender Haftung gegenüber einer stromlos aufgetragenen Leitermetallabscheidung führen kann. Wenn andererseits der Anteil der Komponente B mehr als 85 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B, beträgt, neigen die Komponenten A und B dazu, sich in zwei gesonderte Schichten zu trennen, so daß die im wesentlichen kugeligen Teilchen der Komponente B nicht ausgebildet werden können.

In Abhängigkeit von der gewünschten Art und/oder den Eigenschaften von gedruckten Schaltungsplatten, die unter Anwendung

dieses Klebmittels hergestellt werden sollen, ist es manchmal erwünscht, den Teilchendurchmesser der Teilchen der Komponente B innerhalb des Bereiches von 0,5 bis 15 μm noch weiter zu regeln. Eine solche Regelung kann erzielt werden, indem in geeigneter Weise die Methode der Zuführung der zum Dispergieren erforderlichen Energie (Mischmethode), die Art des zur Verflüssigung des Klebmittels verwendeten Lösungsmittels, das Molekulargewicht der Komponente B und ähnliche Parameter ausgewählt werden.

Als Kautschukmaterialien, die als Komponente A verwendet werden, welche eine kontinuierliche Phase bildet und befähigt ist, durch Ätzen weggelöst zu werden, eignen sich Acrylnitril-Butadien-Copolymere (IP-Wert etwa 8,8 bis 9,9), Polychloropren (IP-Wert 9,2 bis 9,3) und Polybutadien (IP-Wert etwa 8,4 bis 8,6). Zu erläuternden Beispielen für Acrylnitril-Butadien-Copolymere gehören N-1001 (Acrylnitrilgehalt, AN: 41 %) N-1032 (AN: 33 %), N-DN401 (AN: 19 %) und H-1000 x 132 (AN: 51 %), die Produkte der Nihon Zeon K.K. Japan darstellen.

Zu Beispielen für Polychloroprene gehören Neopren AD, Neopren GN und Neopren W, Produkte der Showa Neoprene K.K., Japan.

Zu Beispielen für Polybutadiene gehören N-BR-1220 und N-BR-1441, Produkte der Nihon Zeon K.K., Japan.

Die vorstehend angegebenen Kautschuke können entweder für sich oder in Form eines Gemisches eingesetzt werden. Außerdem können sie in Kombination mit anderen Kautschukmaterialien, wie Styrol-Butadien-Copolymeren, angewendet werden, soweit die gewünschten Eigenschaften der Komponente A dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Als Ätzmittel, welches zum Herauslösen der Komponente A aus der Klebmittelschicht durch Ätzen angewendet werden soll, eignen sich unter anderem wäßrige Lösungen der Systeme

Chromsäure-Schwefelsäure (20 bis 200 g CrO_3 /Liter, 100 bis 500 ml conc. H_2SO_4 /Liter), Kaliumdichromat-Fluoborsäure (20 bis 100 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /Liter; 500 bis 900 ml 42 bis 45 %ige HBF_4 /Liter) und dergleichen.

Zu erwähnen als thermisch härtbare Harze, die als Komponente B verwendet werden, welche in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen in der aus der Komponente A gebildeten kontinuierlichen Phase dispergiert werden soll, sind Epoxyharze, die der Gruppe der Epoxyharze vom Bisphenol-A-Typ (IP-Wert etwa 9,0 bis 12,0), der Epoxyharze vom Novolak-Typ (IP-Wert etwa 8,5 bis 9,5) und der alicyclischen Glycidylätherharze (IP-Wert etwa 8,0 bis 9,5) angehören, sowie Phenolharze (IP-Wert etwa 9,5 bis 11,5) aus der Gruppe der Phenolharze des Resol-Typs, der Phenolharze des Novolak-Typs und der Alkylphenolharze.

Die vorstehend erwähnten thermisch härtbaren Harze können für sich oder in Form eines Gemisches eingesetzt werden. Außerdem können sie in Kombination mit anderen wärmehärtbaren Harzen, wie Harnstoffharzen, Melaminharzen, Polyesterharzen und dergleichen verwendet werden, solange die gewünschten Eigenschaften der Komponente B nicht verschlechtert werden. Zu veranschaulichenden Beispielen für Epoxyharze vom Bisphenol-A-Typ gehören Epikote 1004, 1002, 1001, 836 und 834, die Produkte der Shell Chemical Corp. darstellen.

Zu Beispielen für Epoxyharze des Novolak-Typs gehören Epikote 154 und 152, Produkte der Shell Chemical Corp.

Zu Beispielen für alicyclische Glycidylätherharze gehören Chissonox 206, 221 und 289, Produkte der Chisso K.K., Japan. Beispiele für Phenolharze des Novolak-Typs sind SP 6600 (Produkt der Schenectady Chemical Corp., USA), HP-607H (Produkt der Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan), PR-11078

(Produkt der Sumitomo Durez K.K., Japan) und dergleichen. Zu Beispielen für Phenolharze des Resol-Typs gehören VP-13N (Produkt der Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan) und dergleichen.

Zu Beispielen für Alkylphenolharze gehören H-2400 (Produkt der Hitachi Chemical Co. Ltd., Japan) und dergleichen.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß der geeignete Anteil der Komponente B so ausgewählt werden sollte, daß die Differenz zwischen den IP-Werten der anzuwendenden Komponenten A und B berücksichtigt wird. Zur Veranschaulichung sei festgestellt, daß dann, wenn die Unverträglichkeit zwischen den Komponenten A und B groß ist, d.h. wenn beide Komponenten große Unterschiede der IP-Werte zeigen, beispielsweise von etwa mehr als 2 bis 4, der Anteil der Komponente B nicht so groß sein darf. Eine geeignete Menge für diese Komponente beträgt dann etwa 20 bis 60 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B (dies ist beispielsweise bei Kombination einer gewissen Art von Epoxyharz und einem Polybutadien der Fall).

Wenn andererseits die Unverträglichkeit zwischen den Komponenten A und B nur gering ist, d.h., wenn nur eine geringe Differenz der IP-Werte von beispielsweise etwa 1 bis 2 besteht, so ist der Anteil der Komponente B notwendigerweise groß und beträgt in geeigneter Weise etwa 50 bis 85 Vol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A und B (dies ist zum Beispiel bei Kombination einer gewissen Art eines Epoxyharzes oder eines Phenolharzes mit einem Acrylnitril-Butadien-Copolymeren der Fall).

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Klebmittel werden in Form einer Flüssigkeit aufgetragen. Das Klebmittel kann in die Form einer Flüssigkeit gebracht werden, indem beispielsweise a) eine Methode angewendet wird, bei der

das Kautschukmaterial als Komponente A und das thermisch härtbare Harz als Komponente B mit einem guten Lösungsmittel für beide Komponenten A und B gemischt werden und anschließend das Gemisch gerührt wird, oder b) nach einer Methode, bei welcher die Komponenten A und B gesondert mit jeweilig guten Lösungsmitteln für die Komponenten vermischt und die beiden erhaltenen Lösungen kombiniert werden, wonach das Gemisch gerührt wird. In dem so hergestellten flüssigen Klebmittel, das durch ausreichendes Rühren beziehungsweise Mischen erhalten wird, ist die Komponente B in Form einer Lösung in dem dafür verwendeten Lösungsmittel in der kontinuierlichen Phase dispergiert, die aus der Lösung der Komponente A in dem für diese verwendeten Lösungsmittel besteht. Zu Beispielen für diese Lösungsmittel gehören Methyläthylketon, Xylol, Toluol, Äthylacetat, Methylacetat und Methylcellosolve. Die Menge des Lösungsmittels ist nicht kritisch und wird in geeigneter Weise bestimmt, indem die Methode des Auftragens der gebildeten Flüssigkeit des Klebmittels auf die Substratoberfläche berücksichtigt wird. Im allgemeinen kann eine Menge eingesetzt werden, die zu einem flüssigen Klebmittel führt, welches 20 bis 40 Gew.-% nicht-flüchtige Bestandteile, bezogen auf die Flüssigkeit, enthält.

Das Klebmittel kann mit Hilfe üblicher Verfahrensweisen auf die Oberfläche eines isolierenden Substrats aufgetragen werden, wie mit Hilfe der Tauchmethode, der Vorhangbeschichtungsmethode, durch Aufgießen eines Films aus einer Lösung des Klebmittels, wobei der gebildete Film mit der Oberfläche des Substrats verbunden wird, und mit Hilfe ähnlicher üblicher Methoden. Durch Verdampfen des Lösungsmittels wird auf der Oberfläche des Substrats eine Klebmittelschicht ausgebildet. Im allgemeinen kann die Dicke der Klebmittelschicht 30 bis 60 μm , bezogen auf die trockene Schicht, betragen.

Das Klebmittel in der so auf der Oberfläche des Substrats gebildeten Schicht wird einer Behandlung der Wärmehärtung unterworfen. Die Wärmehärtung ist in den nachstehenden Punkten wirksam. a) In der darauffolgenden Ätzstufe können ein ungünstiges Quellen der Klebmittelschicht und eine Ablösung der im wesentlichen kugelförmigen Teilchen der Komponente B ausgeschaltet werden, b) die Klebmittelschicht wird nicht durch eine zur stromlosen Metallisierung verwendete Lösung angegriffen, die einen pH-Wert von 12 bis 13 hat und bei einer Temperatur von 25 bis 70°C angewendet wird; und c) es können Wärmebeständigkeit (z.B. Beständigkeit gegenüber geschmolzenem Lot) und Chemikalienbeständigkeit (Beständigkeit gegenüber Cyaniden und dergleichen) erreicht werden, die notwendigen Eigenschaften für die gedruckte Schaltungsplatte darstellen, die als Endprodukt hergestellt werden soll.

Die Bedingungen für die Wärmehärtungs-Behandlung können in Abhängigkeit von den Arten der Komponenten A und B sowie dem Verwendungszweck der endgültig herzustellenden gedruckten Schaltungsplatte variiert werden. Im allgemeinen kann die Wärmehärtungs-Behandlung durchgeführt werden, indem das Klebmittel mit Heißluft, Infrarotstrahlung, Hochfrequenzwellen, Ultraschallwellen oder dergleichen bei etwa 130 bis 180°C während etwa 0,5 bis 2 Stunden behandelt wird.

Wie vorstehend erläutert ist in dem Klebmittel, das für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird, die Komponente B in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen mit einem Teilchendurchmesser von 0,5 bis 15 µm in einer kontinuierlichen Phase dispergiert, die aus der Komponente A besteht. Durch Behandlung des Klebmittels mit einem Ätzmittel (Oxydationsmittel) wird die Komponente A herausgelöst, während die Komponente B ungelöst verbleibt und die im wesentlichen kugelförmigen Teilchen der Komponente B in

der Oberfläche der Klebmittelschicht erscheinen, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist.

Zur Herstellung eines solchen Klebmittels, welches nach dem Ätzen diese spezifische Oberflächenstruktur aufweist, ist es erforderlich, daß die Komponente A unverträglich mit der Komponente B ist. Solange die Komponente A unverträglich mit der Komponente B ist, trennen sich im allgemeinen die Komponenten in zwei Schichten oder eine Komponente wird in der anderen Komponente dispergiert, selbst wenn die Komponenten A und B in einem Lösungsmittel gelöst werden. Die gegenseitige Löslichkeit oder Verträglichkeit kann mit Hilfe des "Löslichkeits-Parameters" festgelegt werden, der angewendet wird, um die Löslichkeit von Polymeren in Lösungsmitteln anzugeben. Dieser Löslichkeits-Parameter wird in dem Artikel H. Burrell und B. Immergut in "Polymer Handbook" (1966), Teil IV, Seite 34 ff., "Solubility Parameter Values" beschrieben. Wenn zwei Polymere jeweils den gleichen LP-Wert haben, sind sie miteinander verträglich. Wenn ein großer Unterschied zwischen den LP-Werten der beiden Polymeren besteht, so sind die Polymeren nicht miteinander verträglich, so daß eine Dispersion gebildet wird. In dem letzteren Fall wird das Polymere, das einen relativ großen LP-Wert hat, in dem Polymeren mit einem relativ kleinen LP-Wert dispergiert. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat das als Komponente B verwendete thermisch härtbare Harz einen größeren LP-Wert als das als Komponente A verwendete Kautschukmaterial.

In dem aus der Komponente A, der Komponente B und einem Lösungsmittel dafür bestehenden Mischsystem werden dann, wenn der Anteil der Komponente B erhöht wird und somit die Konzentration der Teilchen erhöht wird, die Teilchen in Kollision miteinander gebracht, so daß sie zu Teilchen mit erhöhtem Durchmesser zusammenwachsen, da das System als

solches instabil ist.

Anders ausgedrückt, erhöht sich das relative Volumen, das durch die Komponente B in dem Mischsystem eingenommen wird, gleichzeitig mit der Erhöhung des Durchmessers der gebildeten Teilchen. Erfindungsgemäß kann jedoch in jedem Fall das angegebene Klebmittel erhalten werden, indem die Komponenten A und B in einem Mengenverhältnis angewendet werden, das durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \text{ Vol.-%}$$

definiert ist, wobei der IP-Wert der Komponente B um 1 bis 4 höher als der der Komponente A ist.

Wenn beispielsweise ein Gemisch aus einem Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mit einem Gehalt an 18 bis 45 % AN und einem IP-Wert von 9,2 bis 9,5 (als Komponente A), ein Epoxiharz des Bisphenol-A-Typs mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 500 bis 1.500 und einem IP-Wert von 11 bis 12 (als Komponente B) und üblichen Zusätzen, wie einem Vulkanisationsmittel, einem Härtungsmittel und dergleichen, in welchem die Komponente B in einem durch die Formel

$$20 \leq \frac{(B)}{(A) + (B)} \leq 85 \text{ Vol.-%}$$

vorliegt, in Methyläthylketon gelöst und gerührt wird, so erhält man ein Klebmittel, in welchem die Komponente B in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 10 µm dispergiert ist.

Die Molekulargewichte der Komponente A und der Komponente B, die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Klebmittels

eingesetzt werden, sind nicht kritisch. Im allgemeinen betragen die Gewichtsmittel der Molekulargewichte der als Komponente B verwendeten Epoxyharze des Bisphenol-A-Typs, der Epoxyharze des Novolak-Typs und der alicyclischen Glycidylätherharze etwa 450 bis 4.000, etwa 300 bis 700 beziehungsweise etwa 135 bis 600.

Die Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Phenolharze des Resol-Typs, der Phenolharze des Novolak-Typs und der Alkylphenolharze (in denen der Alkylrest eine geradekettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen darstellt) liegen im allgemeinen im Bereich von etwa 200 bis 2.000.

Wie erläutert wird erfindungsgemäß ein spezifisches Klebmittel eingesetzt, in welchem die Komponente B einen um 1 bis 4 höheren LP-Wert als die Komponente A hat und in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 15 μm dispergiert ist. In einer solchen spezifischen Klebmittelzusammensetzung ist die Teilchengröße groß und die Verteilungsdichte der Teilchen ist hoch, im Vergleich mit üblichen Klebmittelzusammensetzungen. Durch Anwendung einer Schicht aus einem solchen Klebmittel mit spezifischer Zusammensetzung sowie spezifischer Struktur kann eine ausgezeichnete Haftung zwischen dem Substrat und der Leitermetallabscheidung, die stromlos auf dem Substrat aufgetragen worden ist, erreicht werden. Wenn diese Klebmittelschicht durch Erhitzen gehärtet und durch Ätzen (mit Hilfe eines Oxydationsmittels) aufgeraut worden ist, so erscheinen die thermisch gehärteten kugeligen Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 15 μm in der Oberfläche der Klebmittelschicht. Wenn der Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μm ist, so neigt die Komponente B dazu, in der Ätzstufe gleichzeitig mit dem Wegätzen der Komponente A entfernt zu werden. Wenn andererseits die Teilchengröße mehr als 15 μm beträgt, kann kein ausreichender klebender Oberflächenbereich erhalten werden, der

genügt, um eine Leitermetallabscheidung, die stromlos aufgetragen worden ist, fest zu binden. In beiden Fällen kann keine hohe Schälfestigkeit erreicht werden.

Der Teilchendurchmesser kann visuell mit Hilfe der Mikrophotographie gemessen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend anhand eines Beispiels für das Klebmittel ausführlicher erläutert, welches ein Gemisch aus einem Acrylnitril-Butadien-Copolymeren (als Komponente A) und einem Epoxyharz des Bisphenol-A-Typs (als Komponente B) besteht. Bei dem Verfahren werden beispielsweise folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

- (1) 100 Gewichtsteile eines Epoxyharzes des Bisphenol-A-Typs als thermisch härtbare Harz (Komponente B) und 40 bis 100 Gewichtsteile eines Acrylnitril-Butadien-Copolymeren als Kautschukmaterial (Komponente A) werden in Methyläthylketon gegeben, wonach gemischt wird;
- (2) als Füllstoff werden 10 bis 20 Gewichtsteile Zinkoxid zugesetzt;
- (3) 5 bis 4 Gewichtsteile Dicyandiamid als Härtungsmittel für das Epoxyharz werden zugesetzt;
- (4) das so hergestellte Klebmittel wird durch Tauchen in einer Trockendicke von etwa 30 bis 60 μm auf ein Substrat aus Glasfaser-verstärktem Epoxyharz aufgetragen, wonach während 60 Minuten die thermische Härtung bei 160°C erfolgt.

Die LP-Werte des verwendeten Epoxyharzes und des verwendeten Kautschukmaterials betragen 11 beziehungsweise 9,5, so daß die Differenz der LP-Werte 1,5 ist. Bei dieser Zusammensetzung ist das verwendete Epoxyharz in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen (die im allgemeinen als Inseln bezeichnet werden) mit einem Teilchendurchmesser von 0,8 bis 5 μm in einer kontinuierlichen Phase (die im allgemeinen als See- oder Meerkomponente bezeichnet wird) aus dem verwendeten Kautschukmaterial dispergiert. Wenn die so erhaltene

Klebmittel-Flüssigkeit auf das Substrat aufgetragen wird und das Lösungsmittel verdampft wird, erhält man eine Klebmittelschicht, in der das Epoxyharz in Form von im wesentlichen kugeligen Teilchen in dem Kautschukmaterial dispergiert ist.

- (5) Eintauchen des Substrats mit der darauf aufgetragenen Klebmittelschicht in eine auf 45°C erwärmte wäßrige Chromsäure- Schwefelsäure-Lösung (100 g CrO₃/Liter; 300 ml conc. H₂SO₄/Liter) während 10 Minuten, um die Oberfläche der Klebmittelschicht aufzurauben; (in dieser Stufe wird ein kleiner Teil des Epoxyharzes gemeinsam mit dem Kautschukmaterial weggeätzt, jedoch der größte Teil des Epoxyharzes bleibt ungelöst und bildet somit in der Oberfläche der Klebmittelschicht eine Teilchen-Struktur, die aus im wesentlichen kugeligen Teilchen des gehärteten Epoxyharzes besteht. Im allgemeinen erfolgt das Ätzen in einem solchen Ausmaß, daß die Komponente A bis zu einer Tiefe von etwa 20 bis 40 % der Dicke der Klebmittelschicht weggeätzt wird (Fig. 2));
- (6) Katalysatorkerne werden auf die Oberfläche der Klebmittelschicht aufgetragen. Diese Stufe kann weggelassen werden, wenn die Katalysatorkerne bereits der Klebmittel-Flüssigkeit einverleibt worden sind;
- (7) Ausbildung eines Leiterkreises beziehungsweise einer Schaltung auf der Klebmittelschicht unter Anwendung bekannter Methoden, so daß eine gedruckte Schaltungsplatte gebildet wird, wobei in dem Leiterschaltkreis mindestens die Teile, die direkt in Kontakt mit der Oberfläche der Klebmittelschicht sind, stromlos mit einem Leitermetall metallisiert werden.

Um auf die Substratoberfläche einschließlich der Innenwände der durchgehenden Löcher Katalysatorkerne (Sensibilisator) aufzutragen, bevor die stromlose Metallisierung durchgeführt

wird, kann ein Verfahren angewendet werden, bei dem das (mit durchgehenden Löchern versehene) Substrat mit dem darauf vorgesehenen Klebmittel als Ganzes in eine Sensibilisator-Lösung eingetaucht wird oder es kann eine Verfahrensweise angewendet werden, bei der die Katalysatorkerne dem Klebmittel einverleibt werden und das die Katalysatorkerne enthaltende Klebmittel auf die Oberfläche des Substrats, das bereits vorher mit Katalysatorkernen versehen worden ist, aufgetragen wird. Bei dem zuletzt genannten Verfahren dienen die bereits in dem Substrat enthaltenen Katalysatorkerne dazu, die sensibilisierten Oberflächen der Innenwände der durchgehenden Löcher auszubilden.

Das als Komponente A verwendete Kautschukmaterial kann mit Hilfe üblicher Vulkanisationsmittel vulkanisiert werden, beispielsweise mit Hilfe von Schwefel als Vulkanisationsmittel und 2-Mercapto-benzothiazol als Vulkanisationsbeschleuniger. Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die Vulkanisation unter Anwendung eines geeigneten Harzes durchgeführt werden.

Als Härtungsmittel für die Epoxyharze können aliphatische Amine, aromatische Amine, die sekundäre oder tertiäre Amine sein können, Säureanhydride und dergleichen, verwendet werden. Als Härtungsmittel für die Phenolharze können die üblicherweise auf diesem Fachgebiet verwendeten Härtungsmittel eingesetzt werden, wie Hexamethylentetraammin und dergleichen. Als Härtungsbeschleuniger eignen sich Benzyl-dimethylamin, Triäthanolamin, BF_3 -Monoäthylamin, 2-Methylimidazol, 2-Äthyl-4-methyl-imidazol und dergleichen.

Als Füllstoffe können Zinkoxid, pulverförmige Kieselsäure beziehungsweise Siliciumdioxid, Titandioxid, Zinksulfid, Zirkonoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid und dergleichen

eingesetzt werden.

Wie vorstehend erläutert, können Katalysatorkerne dem erfindungsgemäß eingesetzten Klebmittel in der Stufe seiner Herstellung einverleibt werden.

Die katalysierten Klebmittel (zu deren Herstellung Katalysatorkerne vorher dem Klebmittel einverleibt werden) und das katalysierte Substrat (zu dessen Herstellung Katalysatorkerne vorher dem Substrat einverleibt werden) werden ausführlich in den US-Patentschriften 3 259 559 und 3 226 256 erläutert. Die dort beschriebenen Methoden eignen sich zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Als Katalysatorkerne, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden, lassen sich metallisches Palladium, Kupfer, Nickel, Gold, Silber, Platin, Rhodium, Iridium und dergleichen sowie deren Chloride, Oxide und andere Verbindungen erwähnen.

Ausführliche Erläuterungen der Sensibilisator-Lösungen, die zum Auftragen von Katalysatorkernen auf die Oberfläche des Substrats geeignet sind, werden in den US-Patentschriften 3 672 923 und 3 672 938 beschrieben.

Als Metall zur Ausbildung des Leiterkreises können Kupfer, Nickel, Gold, Silber und dergleichen verwendet werden.

Als Substrate eignen sich synthetische laminierte Platten, die durch Tränken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien als Grundlage, wie aus Glasfaser, Papierbrei, Linters, Nylon, Polyester und dergleichen, mit thermisch härtbaren Harzen, wie Phenolharzen, Epoxiharzen, Allylphthalatharzen, Furanharzen, Melaminharzen, ungesättigten

Polyesterharzen und dergleichen und Heißpressen der gebildeten Platte erhalten werden, Substrate auf Basis von anorganischem Material, in denen Eisen, Aluminium, Glimmer und dergleichen als Basismaterialien vorliegen, und Verbundsubstrate, die aus den vorstehend erwähnten Substraten hergestellt worden sind.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte mit Hilfe der additiven Verfahrensweise zur Verfügung gestellt, die ausgezeichnete Eigenschaften hat und die durch Ausbildung einer Schicht des vorher erläuterten spezifischen Klebmittels auf der Oberfläche des Substrats erhalten wurde.

Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung besteht die wesentliche Methode zur Herstellung einer gedruckten Leiterplatte darin, daß die sensibilisierten Oberflächen des Substrats ausgebildet werden, wobei diese Oberflächen die Oberfläche der Klebmittelschicht, die auf der gesamten flachen Oberfläche des Substrats gebildet ist, und die Oberflächen der Innenwände der in dem Substrat ausgebildeten durchgehenden Löcher umfaßt, und daß die sensibilisierte Oberfläche des Substrats mit einem Leitermetall stromlos metallisiert wird.

Beispielhafte Ausführungsformen dieses additiven Verfahrens wurden vorstehend als Ausführungsformen I und II des additiven Verfahrens erläutert. Wenn die Stufe der Ausbildung der Klebmittelschicht auf dem Substrat innerhalb des konventionellen additiven Verfahrens angewendet wird, so stehen folgende Verfahrensweisen zur Verfügung:

- a) eine Methode zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte entsprechend der vorstehend erwähnten wesentlichen Verfahrensweise, bei der die sensibilisierte Oberfläche die gesamte Oberfläche der Klebmittelschicht umfaßt. Bei dieser Verfahrensweise wird eine ursprüngliche dünne

Leitermetallabscheidung durch stromloses Metallisieren auf der gesamten Substratoberfläche (einschließlich der Oberfläche der Klebmittelschicht und der Oberflächen der Innenwände der durchgehenden Löcher) aufgetragen, auf die stromlos metallisierte Oberfläche des Substrats wird eine Resistmaske unter Ausbildung eines Negativbildes des gewünschten Schaltungsmusters aufgetragen, die nichtmaskierten Bereiche der ursprünglichen dünnen Leitermetallabscheidung werden mit einem zusätzlichen Leitermetall elektrometallisiert, um die Leiterbereiche des Stromkreises beziehungsweise der Schaltung in der gewünschten Gesamtdicke aufzubauen, das die Maske bildende Resistmaterial wird von den nicht die Schaltung bildenden Bereichen der Oberfläche abgezogen und die gesamte ursprüngliche dünne stromlos aufgetragene Metallabscheidung wird von den abgezogenen Bereichen weggeätzt;

- b) eine Methode zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte gemäß der vorstehend erwähnten wesentlichen Verfahrensweise, bei welcher die sensibilisierte Oberfläche die gesamte Oberfläche der Klebmittelschicht umfaßt. Bei diesem Verfahren wird eine Resistmaske unter Bildung eines Negativbildes des gewünschten Schaltungsmusters aufgetragen und die nichtmaskierten Bereiche der Substratoberfläche werden mit einem Leitermetall stromlos metallisiert, wobei die Leiterbereiche der Schaltung beziehungsweise des Stromkreises bis zu der gewünschten Dicke aufgebaut werden;
- c) eine Verfahrensweise zur Herstellung einer gedruckten Schaltungsplatte in Übereinstimmung mit der vorstehend erwähnten wesentlichen Methode, bei der die sensibilisierte Oberfläche der Klebmittelschicht gebildet wird, indem Katalysatorkerne auf die mit dem Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche nur in den ausgewählten Bereichen des Schaltungsmusters dieser Oberfläche

aufgetragen werden, so daß die sensibilisierte Oberfläche auf die ausgewählten Bereiche des Schaltungsmusters beschränkt ist. Bei dieser Verfahrensweise werden nach dem Katalysieren die sensibilisierten Bereiche des Schaltungsmusters der Substratoberfläche (welche die Oberfläche der Klebmittelschicht und die Oberfläche der Innenwände der durchgehenden Löcher einschließt) stromlos mit einem Leitermetall metallisiert, um die Leiterbereiche der Schaltung in der gewünschten Dicke aufzubauen; und

- d) eine Verfahrensweise entsprechend der vorstehend unter c) erläuterten, bei der die beschränkte Erzeugung der sensibilisierten Oberfläche dadurch bewirkt wird, daß die mit Oxydationsmittel behandelte Schichtoberfläche des Substrats in allen Bereichen, ausgenommen den Bereichen des gedruckten Schaltungsmusters, mit einem entfernbaren Film bedeckt wird, das mit dem Film beschichtete Substrat in eine Sensibilisator-Lösung getaucht und dann der Film entfernt wird.

Als Verbesserung der vorstehend unter c) erwähnten Verfahrensweise wurde kürzlich eine Methode beschrieben, bei welcher die Metallkatalysator-Kerne photochemisch nur in den Bereichen abgeschieden werden, in denen das Muster des gedruckten Schaltkreises vorgesehen wird. Diese verbesserte Methode ist ausführlich in der US-Patentschrift 3 772 078 beschrieben und wird nachstehend als "Photo-Verfahren" (Photo-Formungs-Verfahren) bezeichnet.

Dieses Photo-Verfahren besteht aus folgenden Schritten:

- 1) Ausbildung einer Klebmittelschicht auf dem Substrat, Wärmehärtungs-Behandlung der Klebmittelschicht, Ausbildung von durchgehenden Löchern in dem Substrat und Behandlung der Schichtoberfläche mit einem Oxydationsmittel, um diese Schichtoberfläche aufzurauen;
- 2) Behandlung der mit dem Oxydationsmittel behandelten Schichtoberfläche des Substrats mit einer Lösung eines

gegenüber Strahlung empfindlichen Materials, welches ein reduzierbares Salz eines Metalls, das als Katalysator zur stromlosen Abscheidung eines Leitermetalls dienen kann (zu diesen reduzierbaren Salzen gehören beispielsweise Kupfer-II-acetat, Kupfer-II-bromid und dergleichen), ein gegenüber Strahlung empfindliches Reduktionsmittel für dieses Salz, wie eine aromatische Diazoverbindung, das Dinatriumsalz von Anthrachionon-2,6-disulfonsäure oder dergleichen, ein sekundäres Reduktionsmittel, wie Sorbit, Pentaerythrit oder dergleichen, und gegebenenfalls ein oberflächenaktives Mittel in einem säurehaltigen flüssigen Medium umfaßt, wonach eine Trocknung folgt, um auf der mit dem Oxydationsmittel behandelten Schicht des Substrats eine Schicht der strahlungsempfindlichen Masse abzulagern;

- 3) Aufbringen eines Films, der ein Negativbild des Schaltungsmusters trägt, auf die behandelte Oberfläche des Substrats, wobei dieser Film befähigt ist, selektiv die Bestrahlung der Schaltungsmusterbereiche einschließlich die flachen Schaltungsbereiche und die Innenwände der durchgehenden Löcher mit Strahlungsenergie, wie Ultraviolettstrahlen, sichtbaren Strahlen, Röntgenstrahlen oder dergleichen zu ermöglichen;
- 4) Bestrahlen der Schicht aus dem strahlungsempfindlichen Material durch diesen Film, um das Metallsalz zu Metallkernen zu reduzieren, wobei die sensibilisierte Oberfläche so ausgebildet wird, daß sie auf die vorgewählten Bereiche des Schaltungsmusters beschränkt ist;
- 5) Ablösen des Films von der Schicht und Waschen des Substrats mit Wasser, um das nicht umgesetzt verbliebene strahlungsempfindliche Material zu entfernen; und
- 6) stromloses Metallisieren der sensibilisierten Schaltungsmusterbereiche der Substratoberfläche mit einem Leitermetall, um die Leiterbereiche der Schaltung bis zu der

gewünschten Dicke aufzubauen.

Das Photo-Verfahren hat den Vorteil, daß die Herstellungskosten der gedruckten Schaltungsplatte beträchtlich vermindert werden, weil es nicht erforderlich ist, ein plattiertes Kupfersubstrat einzusetzen und weil es nicht nur unnötig ist, Katalysatorkerne dem Substrat und/oder dem Klebmittel einzuverleiben, sondern weil auch die Verwendung von zusätzlichen Materialien vermieden wird, die zur selektiven Ausbildung eines Schaltungsmusters notwendig sind, wie eines Ätzresists (trockener Film, Gold- oder Lot-Plattierung) oder einer Resistmaske zur stromlosen Metallisierung. Außerdem ist zu betonen, daß bei dem Photo-Verfahren die Katalysatorkerne in metallischer Form in dem Bild des Schaltungsmusters vorhanden sind, so daß diese Katalysatorkerne wirksam als Katalysator für die stromlose Metallisierung dienen und daß die stromlose Abscheidung des Metalls gleichzeitig in den flachen Schaltungsbereichen und an den Innenwänden der durchgehenden Lochteile beginnt, unmittelbar nachdem das Substrat in die Lösung zur stromlosen Metallisierung getaucht wird. Somit wird ausgezeichnete Kontinuität zwischen den Kristallen der in den flachen Schaltungsbereichen und der auf den Innenwänden der durchgehenden Löcher abgeschiedenen Metalle erreicht. Es wird demnach verbesserte Verlässlichkeit und verbessertes Verhalten im Hinblick auf die Verbindung der durchgehenden Löcher mit den flachen Schaltungsbereichen erzielt.

Um die gute Durchführung des Photo-Verfahrens wirksam zu realisieren, ist es andererseits erforderlich, daß das Substrat nicht nur ausgezeichnetes Haftvermögen gegenüber der Leitermetallabscheidung der Schaltung, ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, Chemikalienbeständigkeit, Wärmebeständigkeit und ähnliche Eigenschaften hat, die erforder-

lich für beliebige Arten der üblichen gedruckten Leiterplatten sind, sondern es müssen auch die nachstehend erläuterten speziellen Forderungen erfüllt sein. Anschaulich erläutert muß die Menge der metallischen Katalysatorkerne, die durch photochemische Reduktion auf der Klebmittelschicht des Substrats abgeschieden werden, notwendigerweise bei einem Wert gehalten werden, der zur stromlosen Metallisierung ausreicht und dieser Wert muß beibehalten werden, bis die Stufe des stromlosen Metallisierens stattfindet. Bei den üblichen Methoden besteht jedoch nicht nur in der Stufe des Entfernnens des Negativbildfilms die Neigung, daß die Metallkatalysatorkerne von der Substratoberfläche auf den Film in beträchtlicher Menge übertragen werden, sondern auch in der Stufe des Waschens des Substrats mit Wasser zur Entfernung der nicht umgesetzt verbliebenen strahlungsempfindlichen Masse neigen die Metallkatalysator-Kerne in beträchtlichem Maß dazu, von der Oberfläche des Substrats entfernt zu werden und gewegewaschen zu werden. Es besteht daher unvermeidbar die Gefahr, daß das Schaltungsmuster-Bild aus dem Katalysator zur stromlosen Metallisierung verschwindet. Aus diesem Grund ist es mit den üblichen Methoden schwierig, gedruckte Schaltungsplatten mit hoher Verlässlichkeit unter Anwendung des Photo-Verfahrens herzustellen.

Wie beispielsweise aus der beigegeführten Fig. 1 ersichtlich ist, hat bei dem üblichen Verfahren die Klebmittelschicht wellenförmige Struktur und die auf dieser Schicht abgeschiedenen metallischen Katalysatorkerne haften fest auf der Oberfläche der Schicht mit Wellenstruktur, so daß die Katalysatorkerne in der Stufe der Wasserwäsche nicht leicht gewegewaschen werden. Aufgrund der relativ hohen Deformierbarkeit und der niederen Wärmeverformungstemperatur des verwendeten Klebmittels unterliegt jedoch die Gestalt oder Struktur der

Oberfläche der aufgerauhten Schicht leicht der Verformung unter der Einwirkung des Druckes, der auf die Schichtoberfläche ausgeübt wird, wenn der Negativbildfilm mit Hilfe der Vakuummethode auf der Oberfläche befestigt wird, und manchmal auch unter der Einwirkung der während der Bestrahlung freiwerdenden Wärme, so daß der Kontaktbereich zwischen der Klebmittelschicht und dem Film erhöht wird, wodurch die Übertragung der metallischen Katalysatorkerne, wie Kupfer, auf den Film in unvorteilhafter Weise verstärkt wird. Wenn andererseits mit Hilfe verschiedener Methoden die Deformierbarkeit des Klebmittels vermindert und seine Wärmeverformungstemperatur verbessert wird, so wird es schwierig, die Oberfläche der Klebmittelschicht durch Ätzen aufzurauben und infolgedessen wird kaum die gewünschte Oberfläche mit Wellenstruktur erhalten, so daß die Katalysatorkerne dazu neigen, in der Stufe der Wasserwäsche leicht gewaschen zu werden.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Klebmittel hat eine ausgezeichnete Wirkung auf die Durchführung des Photo-Verfahrens. Die aufgerauhte Oberfläche, welche durch Behandlung der erfindungsgemäßen Klebmittelschicht mit einem Oxydationsmittel gebildet wird, enthält zahlreiche konvexe Struktureinheiten, die aus den im wesentlichen kugelförmigen, wärmegehärteten und unter dieser thermischen Einwirkung verfestigten Harzteilen bestehen. Aus diesem Grund ist selbst dann, wenn der das Negativbild tragende Film dicht auf der Oberfläche der Klebmittelschicht befestigt wird, der Kontaktbereich zwischen dem Film und der Schichtoberfläche während der Stufe der Belichtung relativ gering und daher bleiben die metallischen Katalysatorkerne, welche unter der Einwirkung der photochemischen Reaktion durch Reduktion abgeschieden worden sind, festgehalten, bis die Stufe der

stromlosen Metallisierung stattfindet, ohne daß eine Übertragung der Katalysatorkerne auf den Film eintritt. Demnach wird in keinem Bereich des Schaltungsmusters das Verschwinden des in Form eines Schaltungsmuster-Bildes angeordneten Katalysators für die stromlose Plattierung beobachtet und auf diese Weise wird eine hohe Dichte und hohe Genauigkeit aufweisende gedruckte Schaltungsplatte mit hoher Verlässlichkeit und ausgezeichneter Schärfe erhalten.

Wenn das erfindungsgemäße Klebmittel zur Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten mit Hilfe des Photo-Verfahrens verwendet wird, können außer der zuverlässigen Bildung des Schaltungsmusters folgende Wirkungen erreicht werden:

Strahlungsenergie kann mit hoher Wirksamkeit ausgenutzt werden, um metallische Katalysatorkerne aus der wäßrigen Lösung des strahlungsempfindlichen Gemisches durch Reduktion abzuscheiden und die mit Hilfe des Photo-Verfahrens unter Verwendung des erfindungsgemäßen Klebmittels hergestellte Schaltung hat ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und es tritt keine Blasenbildung auf, selbst wenn die so erhaltene gedruckte Schaltungsplatte 3 Minuten lang in ein bei 260°C gehaltenes Lotbad getaucht wird.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die nachstehenden Beispiele ausführlicher erläutert, ohne daß sie auf diese beschränkt sein soll. In diesen Beispielen bedeuten Teile und Prozentangaben Gewichtsteile beziehungsweise Gewichtsprozent, wenn nichts anderes ausgesagt ist. Die in dieser Beschreibung in den Beispielen erläuterten Eigenschaften wurden nach folgenden Methoden gemessen:

Teilchendurchmesser:

visuelle Messung mit Hilfe einer Mikrophotographie, die unter Anwendung einer Scanning-Elektronen-mikrophotographischen Vorrichtung HSM2 (Hitachi Ltd., Japan) aufgenommen wurde.

Mengenanteil in der Zusammensetzung (Vol.-%):
erhalten durch Division der Gewichtsanteile der jeweiligen
Materialien durch ihre entsprechenden spezifischen Gewichte.

Löslichkeits-Parameter (LP):
berechnet mit Hilfe der Formel

$$\frac{d \sum G}{M}$$

in der G = die molare Anziehungskonstante,
d = spezifisches Gewicht,
M = Molekulargewicht

Für Komponenten, die aus einem Mischsystem bestehen, wird
der LP-Wert $(LP)_{mix}$ nach folgender Formel berechnet

$$\frac{\sum W_i (LP)_i}{100}$$

in der $(LP)_i$ = der LP-Wert der jeweiligen Komponente (i)
des Mischsystems,
 W_i = der Anteil der Komponente (i) in Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischsystems.

Gewichtsmittel des Molekulargewichts:

HLC-Messvorrichtung, Modell 802 der Toyo Soda Co. Ltd., Japan

Säule: G3000H₆ (eine) und G2000 (drei) hergestellt
durch Toyo Soda Co. Ltd.

Lösungsmittel: Tetrahydrofuran (etwa 2 Gew.-%),

Fließgeschwindigkeit: 1,5 ml/min.,

Meßtemperatur 40°C (Säulentemperatur).

Schälfestigkeit:

gemessen nach der in dem japanischen Industriestandard JIS
Nummer C6481, 5.7 beschriebenen Methode.

Lot-Test:

durchgeführt nach der in JIS Nummer C6481, 5.5 beschriebenen Methode.

Beispiel 1

In 400 Teile Methyläthylketon und 30 Teilen Methylcellosolve wurden 100 Teile eines Epoxyharzes des Bisphenol-A-Typs Epikote 1001 (Produkt der Shell Chemical), 70 Teile eines Acrylnitril-Butadien-Copolymeren N-1032 (Produkt der Nihon Zeon K.K., Japan), 0,7 Teil pulverförmiger Schwefel, 0,07 Teil 2-Mercaptobenzothiazol, 10 Teile Zinkoxid, 0,03 Teil Palladium-(II)-chlorid, 3 Teile Dicyandiamid und 0,3 Teil Curesole C₁₁-Z-Azine (Produkt der Shikoku Kasei K.K., Japan) gegeben und eingemischt, um eine gleichmäßige flüssige Harzmasse auszubilden.

Die so hergestellte Harzmasse wurde auf ein Katalysatorhaltiges Glasfaser-verstärktes Substrat aus Epoxyharz IE-161 (Produkt der Hitachi Chemical Co., Japan) in einer Trockendicke von 50 µm aufgetragen und mit Hilfe eines Heißlufttrockners 5 Minuten bei 130°C getrocknet, wonach 60 Minuten lang an der Luft auf 160°C erhitzt wurde, um die Härtung zu bewirken. Auf diese Weise wurde eine Schichtplatte mit einer Klebmittelharzschicht erhalten, in der thermisch gehärtete Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 4 µm dispergiert waren.

Nach der Ausbildung von durchgehenden Löchern in der Schichtplatte und der Reinigung deren Oberflächen und der Innenwände der durchgehenden Löcher wurde eine aus Epoxyharz HPR-404V (Produkt der Hitachi Chemical Co., Japan)

hergestellte Resistmaske mit Hilfe einer Siebdruckmaschine vorgesehen. Diese Resistmaske wurde auf allen Bereichen der Schichtplatte erzeugt, außer den Bereichen, welche das gedruckte Schaltungsmuster tragen. Danach wurde zur Durchführung der Härtung 30 Minuten auf 150°C erhitzt.

Die Schichtplatte mit der darauf ausgebildeten Resistmaske wurde 10 Minuten lang in eine bei 45°C gehaltene wäßrige Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung (100 g CrO_3 /Liter; 300 ml conc. H_2SO_4 /Liter) eingetaucht, um das Aufrauhnen der aus der vorstehend erwähnten Harzmasse hergestellten Schicht zu bewirken.

Die so behandelte Schichtplatte wurde 30 Stunden lang in eine bei 70°C gehaltene wäßrige Lösung zur stromlosen Verkupferung getaucht (0,03 Mol Kupfer-(II)-sulfat/Liter; 0,125 Mol Natriumhydroxid/Liter; 0,0004 Mol Natriumcyanid/Liter; 0,08 Mol Formaldehyd/Liter; 0,056 Mol Natrium-äthylendiamintetraacetat/Liter), um die gedruckte Schaltungsplatte herzustellen.

Die Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der Harzschicht der erhaltenen gedruckten Leiterplatte betrug 2,3 kg/cm. Wenn die gedruckte Leiterplatte 3 Minuten lang in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad getaucht wurde, wurde keine Blasenbildung verursacht.

Beispiel 2

Zu 400 Teilen Methyläthylketon und 30 Teilen Methylcellosolve wurden 80 Teile eines Bisphenol-A-Epoxyharzes Epikote 1002 (Produkt der Shell Chemical), 20 Teile eines Novolak-Epoxyharzes Epikote 154 (Produkt der Shell Chemical),

80 Teile eines Acrylnitril-Butadien-Copolymeren N-1001 (Produkt der Nihon Zeon K.K., Japan), 0,8 Teil pulverförmiger Schwefel, 0,08 Teil 2-Mercaptobenzothiazol, 0,03 Teil Palladium-(II)-chlorid, 3 Teile Dicyandiamid, 0,3 Teil Curesole C₁₁ Z-Azine und 10 Teile ZrSiO₄ (Micropax A-20, Produkt der Hokusui Kagaku Kogyo K.K., Japan) gegeben und eingemischt, um eine gleichmäßige Harzmasse auszubilden.

Die so gebildete Harzmasse wurde auf ein Katalysator-haltiges Glasfaser-verstärktes Epoxyharzsubstrat LE-161 in einer Dicke der getrockneten Schicht von 50 µm aufgetragen und mit Hilfe eines Heißlufttrockners bei 130°C 5 Minuten lang getrocknet, wonach zur Durchführung der Härtung 60 Minuten lang an der Luft auf 160°C erhitzt wurde. Dabei wurde eine Schichtplatte mit einer Schicht aus der Klebmittelharzmasse erhalten, in der die thermisch gehärteten Teilchen, die einen Durchmesser von 2 bis 6 µm hatten, dispergiert waren.

Nach der Ausbildung von durchgehenden Löchern in der Schichtplatte und dem Reinigen der Oberflächen und der Innenwände der durchgehenden Löcher wurde auf der Schichtplatte in den Bereichen, die nicht das gedruckte Schaltungsmuster tragen sollten, eine Resistmaske aus Riston-Film-Type 6 (Produkt der Du Pont Company, USA) angebracht.

Die Schichtplatte mit der darauf befindlichen Resistmaske wurde dann 40 Minuten auf 130°C erhitzt. Danach wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 die Stufen des Eintauchens in eine bei 45°C gehaltene wäßrige Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung und des Eintauchens in eine wäßrige, zur stromlosen Verkupferung dienende Lösung durchgeführt.

Die Resistmaske wurde mit Hilfe von Methylenchlorid entfernt, wobei eine gedruckte Leiterplatte erhalten wurde.

Die Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der Harzschicht der so erhaltenen gedruckten Schaltungsplatte betrug 2,1 kg/cm. Wenn die gedruckte Schaltungsplatte beziehungsweise Leiterplatte 3 Minuten in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad getaucht wurde, wurde keine Blasenbildung verursacht.

Beispiel 3

Im wesentlichen die gleiche Harzmasse wie in Beispiel 1 wurde verwendet, mit der Abänderung, daß diese kein Palladium-(II)-chlorid enthielt. Die Harzmasse wurde auf ein mit Epoxiharz imprägniertes Papiersubstrat IE-47 (Produkt der Hitachi Chemical Co., Japan) in einer Dicke der trockenen Schicht von 50 µm aufgetragen und mit Hilfe eines Heißlufttrockners 5 Minuten lang bei 130°C getrocknet. Dann wurde sie 60 Minuten lang an der Luft auf 160°C erhitzt, um sie zu härten, wobei eine Schichtplatte mit einer Klebmittelharzschicht erhalten wurde, in der thermisch gehärtete Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 4 µm dispergiert waren.

Nach der Ausbildung von durchgehenden Löchern in der Schichtplatte und dem Reinigen der Oberflächen der Platte sowie der Innenwände der durchgehenden Löcher wurde in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise das Eintauchen in eine bei 45°C gehaltene wäßrige Lösung von Chromsäure/Schwefelsäure durchgeführt, um die aus der vorstehend erwähnten Harzmasse hergestellte Schicht aufzuräumen.

Die so erhaltene Schichtplatte wurde 10 Minuten in eine palladiumhaltige Sensibilisatorlösung (HS-101B - Produkt der Hitachi Chemical Co., Japan) eingetaucht, um die aufgerauhten Oberflächen und die Innenwände der durchgehenden Löcher für die stromlose Verkupferung zu sensibilisieren.

Die so behandelte Schichtplatte wurde dann 2 Stunden lang in eine bei 70°C gehaltene wäßrige Lösung zur stromlosen Verkupferung getaucht, welche die gleiche Zusammensetzung wie die in Beispiel 1 verwendete Lösung hatte, wobei eine 3 µm dicke Kupferschicht auf den aufgerauhten Oberflächen und den Innenwänden der durchgehenden Löcher abgeschieden wurde.

Auf der stromlos verkupferten Schichtplatte wurde nun mit Ausnahme der Bereiche, welche das Muster der gedruckten Schaltung ergeben sollten, eine Resistmaske aus einem Ristonfilm befestigt, wonach 40 Minuten lang auf 130°C erhitzt wurde.

Die Schichtplatte mit der darauf angeordneten Resistmaske wurde 45 Minuten lang in eine bei 55°C gehaltene wäßrige Lösung zur elektrolytischen Verkupferung getaucht (85 g Kupferpyrophosphat/Liter; 310 g Kaliumpyrophosphat/Liter; wäßrige Ammoniaklösung, enthaltend 3 ml 25 gew.-%iges Ammoniak/Liter; 3 ml Glanzmittel Pyrolite PY-61 (Produkt der Uemura Kogyo K.K., Japan)/Liter), während elektrischer Strom in einer Kathoden-Stromdichte von 3 A/100 cm² durch das Bad geleitet wurde.

Die Resistmaske wurde mit Hilfe von Methylenchlorid entfernt.

Die gebildete Schichtplatte wurde in eine bei 40°C gehaltene wäßrige Lösung von Ammoniumpersulfat (100 g (NH₄)₂S₂O₈/l)

eingetaucht, um die Bereiche der Kupferschicht, ausgenommen die Bereiche, welche das Muster der gedruckten Schaltung bilden sollten, zu entfernen. Auf diese Weise wurde eine gedruckte Leiterplatte erhalten.

Die Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der Harzschicht der erhaltenen gedruckten Schaltungsplatte betrug 2,1 kg/cm. Wenn die gedruckte Schaltungsplatte 3 Minuten in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad eingetaucht wurde, so wurde keine Blasenbildung verursacht.

Beispiel 4

Im wesentlichen die gleiche Masse zur Ausbildung der Schicht wie in Beispiel 2, mit der Abänderung, daß kein Palladium-(II)-chlorid in ihr enthalten war, wurde auf ein mit Phenolharz imprägniertes Papiersubstrat (IP-414F der Hitachi Chemical Co., Japan) in einer Dicke der trockenen Schicht von 50 µm aufgetragen und mit Hilfe eines Heißlufttrockners 5 Minuten lang bei 130°C getrocknet. Anschließend wurde die Härtung durch 60 Minuten langes Erhitzen an der Luft auf 160°C durchgeführt, wobei eine Schichtplatte mit einer Schicht aus dem Klebmittelharz erhalten wurde, in der thermisch gehärtete Teilchen mit einem Durchmesser von 2 bis 6 µm dispergiert waren.

Nach der Bildung von durchgehenden Löchern in der Schichtplatte und der Reinigung der Oberflächen und der Innenwände der durchgehenden Löcher wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 das Eintauchen in eine bei 45°C gehaltene wäßrige Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung durchgeführt, um das Aufrauen

der aus dieser Harzmasse hergestellten Schicht zu bewirken. Die Stufe des Eintauchens in eine Palladium enthaltende Sensibilisatorlösung HS-101B wurde dann in gleicher Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt, um die aufgerauhte Oberfläche und die Innenwände der durchgehenden Löcher für die stromlose Verkupferung zu sensibilisieren.

Die so behandelte Schichtplatte wurde 2 Stunden in eine bei 25°C gehaltene Lösung zur stromlosen Verkupferung (Cust 101 - Produkt der Hitachi Chemical Co., Japan) eingetaucht, wobei eine 3 µm dicke Kupferschicht auf den aufgerauhten Oberflächen und den Innenwänden der durchgehenden Löcher abgeschieden wurde.

Nach dem Anbringen einer Resistmaske auf der so stromlos verkupferten Schichtplatte wurden das Erhitzen und das Elektrometallisieren in gleicher Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt.

Die Stufen des Entfernens der Resistmaske und des Eintauchens in eine bei 40°C gehaltene wässrige Lösung von Ammoniumpersulfat wurden in der angegebenen Reihenfolge in gleicher Weise wie in Beispiel 3 vorgenommen, wobei eine gedruckte Schaltungsplatte erhalten wurde.

Die Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der Harzschicht der so erhaltenen Leiterplatte betrug 2,3 kg/cm. Wenn die gedruckte Leiterplatte 3 Minuten in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad eingetaucht wurde, wurde keine Blasenbildung verursacht.

Beispiele 5 und 6

Gedruckte Schaltungsplatten wurden im wesentlichen in der in Beispiel 3 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt, mit der Abänderung, daß Harzmassen der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung verwendet wurden. Die dabei erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt, worin HMT Hexamethylen-tetramin und MEK Methyläthylketon bedeuten.

Tabelle 2

<u>Beispiel</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Durchmesser</u>	<u>Schäl- festigkeit</u>	<u>Lötmittel- test</u>
	<u>Bestandteil</u> <u>Menge</u>			
	N-1032 25 Teile			
	HP-607N 100			
	HMT 10			
5	Schwefel 0,35	1 bis 3 μ m	2,4 kg/cm	keine Blasenbildung
	2 MBT 0,02			
	PZ 0,02			
	ZnO 10			
	MEK 250			
	N-1032 50 Teile			
	VP-13N 75			
	H-2400 25			
6	Schwefel 0,5	2 bis 7 μ m	2,0 kg/cm	keine Blasenbildung
	2MBT 0,05			
	ZnO 5			
	ZrSiO ₄ 15			
	MEK 150			
	Toluol 150			

Anmerkungen:

N-1032 : Acrylnitril-Butadien-Copolymeres;

HP-607N : Novolak-Phenolharz;

H-2400 : Alkylphenolharz;

2MBT : 2-Mercaptobenzothiazol;

PZ : Zink-dimethyldithiocarbamat;

VP-13N : Resol-Phenolharz;

Durchmesser: Durchmesser der thermisch gehärteten Teilchen;

Schälfestigkeit: gemessen zwischen der Leitermetallab-
scheidung (3,5 μm dick) und der Oberfläche
der Harzschicht der gedruckten Leiterplatte;

Lötmitteltest: 3 Minuten langes Eintauchen in ein bei
260°C gehaltenes Lötmittelbad

Beispiele 7 und 8

Gedruckte Schaltungsplatten wurden im wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 hergestellt, mit der Abänderung, daß Harzmassen der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzung verwendet wurden. Die dabei erzielten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 gezeigt. Darin haben die Abkürzungen HMT und MEK die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 2.

Tabelle 3

<u>Beispiel</u>	<u>Zusammensetzung</u>	<u>Durchmesser</u>	<u>Schäl- festigkeit</u>	<u>Lötmittel- test</u>
	<u>Bestandteil</u> <u>Menge</u>			
	N-1032 70 Teile			
	HP-607N 80			
	HMT 8			
	H-2400 20			
7	Schwefel 0,7	1 bis 4 µm	2,3 kg/cm	keine Blasen- bildung
	2MBT 0,1			
	ZnO 5			
	ZrSiO ₄ 15			
	MEK 300			
<hr/>				
	N-1032 30 Teile			
	VP-13N 75			
	H-2400 25			
8	Schwefel 0,3	4 bis 11 µm	2,2 kg/cm	keine Blasen- bildung
	2MBT 0,03			
	ZnO 5			
	ZrSiO ₄ 10			
	MEK 150			
	Xylol 100			

Beispiel 9

Zu 400 Teilen Methyläthylketon und 30 Teilen Methylcellosolve wurden 100 Teile Epikote 1001, 70 Teile Acrylnitril-Butadien-Copolymeres N-1032, 0,7 Teil pulverförmiger Schwefel, 0,07 Teil 2-Mercaptobenzothiazol, 20 Teile ZnO, 3 Teile Dicyandiamid und 0,3 Teil Curesole C₁₁Z-Azine gegeben und eingemischt

wobei eine gleichmäßige Harzmasse gebildet wurde.

Die so gebildete Harzmasse wurde in einer Dicke der trockenen Schicht von 50 μm auf ein Substrat aus Glasfaser-verstärktem Epoxyharz aufgetragen und mit Hilfe eines Heißlufttrockners 5 Minuten bei 130°C getrocknet, wonach die Härtung an der Luft durch Erhitzen während 60 Minuten auf 160°C durchgeführt wurde. Auf diese Weise wurde eine Schichtplatte mit einer Schicht aus der Klebmittelharzmasse erhalten, in der thermisch gehärtete Teilchen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 4 μm dispergiert waren. Danach wurden in der Schichtplatte durchgehende Löcher ausgebildet.

Die Schichtplatte mit den darin ausgebildeten durchgehenden Löchern wurde 15 Minuten in eine bei 45°C gehaltene wäßrige Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung (100 g CrO_3 /Liter; 300 ml conc. H_2SO_4 /Liter) und danach 13 Minuten lang in eine wäßrige Neutralisationslösung eingetaucht (20 g NaHSO_3 /Liter; pH 4,0; Raumtemperatur).

Die so behandelte Schichtplatte wurde während 5 Minuten in eine bei 40°C gehaltene wäßrige Lösung einer strahlungsempfindlichen Masse (8 g Kupfer-(II)-acetat/Liter; 16 g Glycerin/Liter; 120 g Sorbit/Liter; 10 g Pentaerythrit/Liter) getaucht, wonach 5 Minuten bei 80°C getrocknet und dann 15 Minuten bei Raumtemperatur stengelassen wurde.

Die so behandelte Schichtplatte wurde in engen Kontakt mit einem Negativfilm gebracht und durch den Negativfilm 60 Sekunden lang mit Ultraviolettstrahlung einer Intensität von 30 mW/cm^2 bestrahlt.

Nach dem Waschen mit fließendem Wasser während 60 Sekunden

wurde die bestrahlte Schichtplatte 30 Stunden in eine bei 70°C gehaltene wäßrige Lösung zur stromlosen Kupferabscheidung eingetaucht (0,03 Mol Kupfer-(II)-sulfat/Liter; 0,125 Mol Natriumhydroxid/Liter; 0,0004 Mol Natriumcyanid/Liter; 0,08 Mol Formaldehyd/Liter; 0,036 Mol Natrium-äthylendiamintetraacetat/Liter), wobei eine gedruckte Schaltungsplatte erhalten wurde. An keiner Stelle des Schaltungsmusterbildes wurden Stellen beobachtet, die frei von einer Abscheidung des Leitermetalls waren.

Die Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der Harzschicht der so erhaltenen gedruckten Schaltungsplatte betrug 2,3 kg/cm. Wenn die gedruckte Schaltungsplatte 3 Minuten in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad eingetaucht wurde, wurde keine Blasenbildung verursacht.

Beispiele 10 bis 29

Gedruckte Schaltungsplatten wurden im wesentlichen in der in Beispiel 9 beschriebenen Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß die später beschriebenen Harzmassen verwendet wurden. Bei Verwendung jeder dieser Harzmassen wurde in allen Bildbereichen des Schaltungsmusters keine von einer Abscheidung des Leitermetalls freie Stelle beobachtet. Jede der so erhaltenen gedruckten Schaltungsplatten wurde 3 Minuten lang in ein bei 260°C gehaltenes Lötmittelbad getaucht, wobei keine Blasenbildung verursacht wurde.

Für alle Beispiele 10 bis 29 sind die Daten des Durchmessers der wärmegehärteten Teilchen, die in der Klebmittelharzschicht dispergiert sind, und die Daten der Schälfestigkeit zwischen der Leitermetallabscheidung und der Oberfläche der

Harzschicht der gedruckten Schaltungsplatte in Tabelle 4
gezeigt.

(Beispiel 10)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 80 Teilen Epikote 1002, 20 Teilen Epikote 154, 80 Teilen Acrylnitril-Butadien-Copolymerem N-1001, 0,8 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,08 Teil 2-Mercaptobenzothiazol (nachstehend als 2MBT bezeichnet), 3 Teilen Dicyandiamid, 10 Teilen $ZrSiO_4$, 400 Teilen Methyläthylketon (nachstehend als MEK bezeichnet) und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 11)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 100 Teilen Epikote 1004, 100 Teilen Acrylnitril-Butadien-Copolymerem N-1001, 1 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,1 Teil 2MBT, 3 Teilen Dicyandiamid, 2 Teilen ZnO , 15 Teilen $ZrSiO_4$, 400 Teilen Toluol und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 12)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 75 Teilen Epikote 1004, 25 Teilen Epikote 154, 40 Teilen Acrylnitril-Butadien-Copolymerem N-DN401, 0,4 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,04 Teil 2MBT, 3 Teilen Dicyandiamid, 5 Teilen Magnesiumoxid, 15 Teilen $ZrSiO_4$, 150 Teilen MEK, 150 Teilen Toluol und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 13)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 80 Teilen Epikote 1001, 20 Teilen Epikote 154, 60 Teilen des Acrylnitril-Butadien-Copolymeren M-1001, 5 Teilen Hypalon 20 (Produkt der Showa Neoprene K.K., Japan), 0,6 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,06 Teil 2MBT, 3 Teilen Dicyandiamid, 2 Teilen TiO_2 , 15 Teilen CaCO_3 , 400 Teilen MEK und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 14)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 80 Teilen Epikote 1001, 20 Teilen Epikote 154, 40 Teilen des Acrylnitril-Butadien-Copolymeren M-1001, 5 Teilen des Phenoxyharzes FAHJ (Produkt der Union Carbide Corp., USA), 0,4 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,04 Teil 2MBT, 3 Teilen Dicyandiamid, 10 Teilen CaCO_3 , 200 Teilen MEK, 150 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 15)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 90 Teilen Epikote 1001, 10 Teilen Chissonox 221, 25 Teilen Acrylnitril-Butadien-Copolymerem H-1000xl32, 0,3 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,03 Teil 2MBT, 12 Teilen ZnO , 3 Teilen Dicyandiamid, 0,3 Teil Curesole C_{11}Z -Azone (nachstehend auch als C_{11}Z -Azone bezeichnet) und 150 Teilen MEK, 150 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 16)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 90 Teilen Epikote 1002, 10 Teilen Chissonox 221, 70 Teilen des

Acrylnitril-Butadien-Copolymeren N-DN401, 0,7 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,07 Teil 2 MBT, 20 Teilen ZnO, 3 Teilen Dicyandiamid, 0,3 Teil C₁₁Z-Azine, 200 Teilen MEK, 200 Teilen Xylol und 30 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 17)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 90 Teilen Epikote 1002, 10 Teilen Chissonox 289, 30 Teilen des Acrylnitril-Butadien-Copolymeren N-1032, 0,3 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,03 Teil 2MBT, 8 Teilen ZnO, 4 Teilen Dicyandiamid, 0,4 Teil C₁₁Z-Azine, 300 Teilen MEK und 40 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 18)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 70 Teilen Epikote 1002, 30 Teilen Epikote 154, 80 Teilen Neoprene AD, 0,8 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,08 Teil 2MBT, 20 Teilen ZnO, 5 Teilen Dicyandiamid, 0,5 Teil C₁₁Z-Azine, 200 Teilen Toluol, 200 Teilen Xylol und 50 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 19)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 75 Teilen Epikote 1002, 25 Teilen Epikote 152, 100 Teilen Neoprene AD, 1,0 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,10 Teil 2MBT, 24 Teilen ZnO, 3 Teilen Dicyandiamid, 0,4 Teil C₁₁Z-Azine, 200 Teilen MEK, 200 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 20)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 70 Teilen Epikote 1004, 30 Teilen Epikote 152, 90 Teilen Neopren W, 2,9 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,29 Teil 2MBT, 40 Teilen ZnO, 6 Teilen Dicyandiamid, 0,6 Teil C₁₁Z-Azine, 250 Teilen MEK,

250 Teilen Äthylacetat und 60 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 21)

Es wurde eine Harzmasse verwendet, die aus 90 Teilen Epikote 1004, 10 Teilen Chissonox 206, 90 Teilen Neopren GN, 3,5 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,35 Teil 2MBT, 40 Teilen ZnO, 6 Teilen Dicyandiamid, 0,6 Teil C₁₁Z-Azine, 250 Teilen MEK, 250 Teilen Äthylacetat und 60 Teilen Methylcellosolve bestand.

(Beispiel 22)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 80 Teilen Epikote 1002, 20 Teilen Chissonox 289, 100 Teilen Neoprene AD, 4,0 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,40 Teil 2MBT, 60 Teilen ZnO, 7 Teilen Dicyandiamid, 0,7 Teil C₁₁Z-Azine, 500 Teilen Toluol und 70 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 23)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 100 Teilen Epikote 1001, 200 Teilen Neoprene AD, 0,8 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,08 Teil 2MBT, 21 Teilen ZnO, 3 Teilen Dicyandiamid, 0,4 Teil C₁₁Z-Azine, 350 Teilen Toluol, 350 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 24)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 75 Teilen Epikote 836, 25 Teilen Epikote 154, 100 Teilen eines Polybutadiens N-BR-1441, 1,0 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,10 Teil 2MBT, 24 Teilen ZnO, 3 Teilen Dicyandiamid, 0,4 Teil C₁₁Z-Azine, 200 Teilen MEK, 200 Teilen Äthylacetat und 30 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 25)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 80 Teilen Epikote 1001, 20 Teilen Epikote 152, 300 Teilen Polybutadien N-BR-1220, 2,9 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,29 Teil 2MBT, 40 Teilen ZnO, 6 Teilen Dicyandiamid, 0,6 Teil C₁₁Z-Azine, 800 Teilen MEK und 60 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 26)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 50 Teilen Epikote 1002, 30 Teilen Epikote 834, 20 Teilen Chissonox 221, 100 Teilen Polybutadien N-BR-1220, 1,4 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,15 Teil 2MBT, 21 Teilen ZnO, 4 Teilen Dicyandiamid, 0,4 Teil C₁₁Z-Azine, 250 Teilen MEK, 250 Teilen Xylol und 40 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 27)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 90 Teilen Epikote 1002, 10 Teilen Chissonox 289, 350 Teilen Polybutadien N-BR-1441, 3,5 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,35 Teil 2MBT, 40 Teilen ZnO, 6 Teilen Dicyandiamid, 0,6 Teil C₁₁Z-Azine, 450 Teilen MEK, 450 Teilen Toluol und 60 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 28)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 100 Teilen Epikote 1001, 300 Teilen Polybutadien N-BR-1220, 2,9 Teilen pulverförmigem Schwefel, 0,29 Teil 2MBT, 40 Teilen ZnO, 6 Teilen Dicyandiamid, 0,6 Teil C₁₁Z-Azine, 800 Teilen MEK und 60 Teilen Methylcellosolve.

(Beispiel 29)

Die verwendete Harzmasse bestand aus 80 Teilen Epikote 1002, 10 Teilen Epikote 154, 10 Teilen Alkylphenolharz H-2400, 80 Teilen Acrylnitril-Butadien-Copolymerem N-1001, 0,8 Teil pulverförmigem Schwefel, 0,08 Teil 2MBT, 3 Teilen Dicyandiamid, 10 Teilen $ZrSiO_4$, 400 Teilen MEK und 30 Teilen Methylcellosolve.

In sämtlichen Beispielen 1 bis 29 wurde der Metallisierungsvorgang so durchgeführt, daß eine gedruckte Schaltungsplatte gebildet wurde, auf der eine 35 μm dicke Leitermetallabscheidung abgelagert war.

Tabelle 4

<u>Beispiel</u>	<u>Durchmesser (μm)</u>	<u>Schälfestigkeit (kg/cm)</u>
10	2 - 6	2,1
11	5,5 - 8,5	2,0
12	3,5 - 8,0	2,0
13	1 - 5	2,3
14	7 - 15	2,0
15	2 - 11	1,9
16	1 - 5	2,4
17	3 - 12	2,0
18	7 - 13	2,3
19	5,5 - 9	2,0
20	2 - 7	2,3
21	1 - 4,5	2,5
22	1 - 12	2,7
23	7 - 13	2,3
24	3 - 11	2,2
25	2,5 - 10	2,5
26	2 - 5	2,5
27	1 - 6	2,4
28	2,5 - 10	2,5
29	1 - 4	2,5

Die LP-Werte der in den Beispielen verwendeten Harze sind in der nachstehenden Tabelle 5 gezeigt.

809847/0945

Tabelle 5

Bezeichnung der Komponente	Bezeichnung des Harzes	LP-Wert
A	N-1001	9,7
	N-1032	9,4
	N-DN401	8,8
	H-1000x132	9,9
	Neoprene AD	9,3
	" GW	9,2
	" W	9,2
	N-BR-1220	8,5
	N-BR-1441	8,5
B	Epikote 1004	11,0
	" 1002	11,3
	" 1001	11,3
	" 836	11,2
	" 834	9,3
	" 154	8,9
	" 152	8,9
	Chissonox 221	9,2
	" 289	9,1
	" 205	8,0
	HP-607N	10,8
	VP-13N	10,6
	H-2400	9,9

nachträglich
geprüft

-57-

2821303

Nummer:
Int. Cl.²:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

28 21 303
C 23 C 3/02
16. Mai 1978
23. November 1978

FIG 1

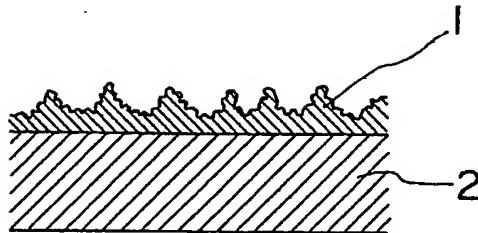
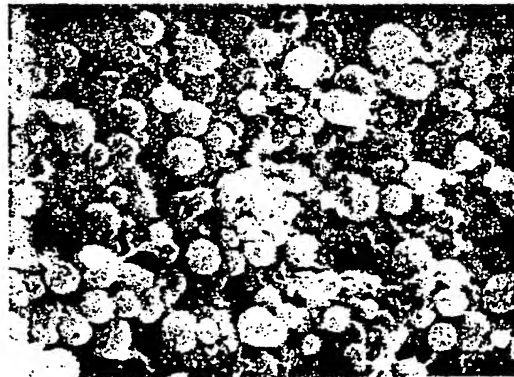


FIG 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.